

CHARGES MINÉRALES DESTINÉES À AMÉLIORER LA MATITÉ DES POLYMÈRES THERMOPLASTIQUES

5 **[0001]** La présente invention concerne l'utilisation d'une association de charges minérales destinées à améliorer la matité de compositions de polymères thermoplastiques. L'invention concerne également les compositions de polymères thermoplastiques comprenant cette association de charges minérales comme agent de matité, ainsi que les fils, fibres, filaments et articles obtenus à partir de ces
10 compositions.

[0002] Les polymères thermoplastiques sont largement utilisés depuis de nombreuses années, notamment dans le domaine textile sous forme de fils, fibres et filaments, en tant qu'agents de substitution des produits naturels, en raison de la
15 moindre disponibilité et/ou du coût plus élevés de ces derniers.

[0003] Cependant, la substitution de produits naturels par des polymères thermoplastiques entraîne des différences de qualité des produits finis, tant au niveau résistance mécanique, chimique, qu'au niveau du toucher, de l'aspect extérieur, etc.
20

[0004] Si de nombreux progrès sont déjà notoires pour ce qui concerne les aspects de résistances mécanique et chimique, il est souvent objecté par le consommateur final une brillance excessive des polymères thermoplastiques, notamment lorsqu'ils sont sous forme de fibres, par rapport à leurs homologues
25 naturels.

[0005] C'est pourquoi, depuis de nombreuses années, on recherche à matifier le plus possible les polymères thermoplastiques, c'est-à-dire leur donner un aspect plus mat, ou encore moins brillant.

30

[0006] L'art antérieur fournit de nombreux procédés permettant d'améliorer la matité de polymères thermoplastiques et il est connu en particulier que l'incorporation de charges minérales comme le dioxyde de titane (TiO₂) ou le sulfate de zinc (ZnS) dans des fibres synthétiques, par exemple le polyamide ou le polyester, peut conduire

à des indices de matité qui sont relativement satisfaisants, voire acceptables pour la plupart des utilisations.

5 **[0007]** En effet, parmi les additifs susceptibles de conférer une grande matité à une composition polymère thermoplastique, le dioxyde de titane semble être aujourd'hui celui offrant le meilleur indice de matité, à quantité égale d'additifs. Pour encore augmenter la matité de polymères thermoplastique et notamment des polyamides, il pourrait être envisagé d'augmenter le taux de TiO_2 dans la composition polymère.

10

[0008] On s'aperçoit cependant qu'une augmentation de la quantité de dioxyde de titane n'entraîne qu'une très faible augmentation de la matité, et surtout, qu'avec des taux relativement élevés en dioxyde de titane, les caractéristiques physiques des compositions polymères thermoplastiques ainsi que leur processabilité tendent à
15 diminuer fortement.

[0009] Outre l'altération des propriétés mécaniques et une moins bonne processabilité, une augmentation de la quantité de charges dans des compositions polymères présente également l'inconvénient d'augmenter de manière sensible le coût
20 du produit fini.

[0010] Il subsiste par conséquent un besoin pour des compositions polymères thermoplastiques présentant une matité supérieure à celle connue de l'art antérieur, et dont le pourcentage pondéral de charge de matité soit compatible avec les applications
25 recherchées et avec la processabilité et les caractéristiques physiques.

[0011] La littérature fournit de nombreux exemples de polymères thermoplastiques comprenant diverses charges minérales, permettant de conférer auxdits polymères des propriétés d'ignifugation, de fluorescence, d'opacité, de blanchiment, de matité, de
30 porosité, etc.

[0012] Ainsi, le brevet US 6 071 612 divulgue des fils, fibres ou filaments de polyester comprenant du sulfure de zinc (ZnS , dans des proportions comprises entre 0,1% et 3% en poids) ou encore une association $\text{TiO}_2 + \text{ZnS}$. Deux exemples montrent

qu'une association $\text{TiO}_2 + \text{ZnS}$ représentant un total de 2,17% et 2,4% en poids par rapport au poids total de polymère, permet d'augmenter la blancheur et le toucher de compositions polyester. Il est en effet connu que les compositions à base de polyester ont tendance à jaunir et l'on recherche précisément à augmenter la blancheur de ces compositions.

[0013] C'est ainsi qu'il est démontré que le sulfure de zinc augmente notamment la blancheur de compositions polyester, blancheur exprimée en termes de luminescence. Cette notion de blancheur est cependant sans rapport avec l'aspect mat qui est recherché dans la présente demande de brevet. L'homme du métier sait apprécier et différencier l'aspect plus ou moins mat de deux "blancs" similaires.

[0014] La demande de brevet WO-A1-99/67451 enseigne que l'ajout de sulfure de zinc, au lieu d'oxyde de titane, dans un polymère thermoplastique permet de réduire de manière significative l'abrasion des lames des couteaux utilisées pour couper les fibres destinées au flockage. La quantité de sulfure de zinc ajoutée dans le polymère est de 1,5% en poids dans les exemples. Cette quantité est présentée comme suffisant pour obtenir une matité similaire au même polymère chargé à 1,5% en TiO_2 .

[0015] La demande de brevet JP-50123097 décrit l'utilisation, comme agent de matité d'un complexe dioxyde de titane / silice préparé par oxydation simultanée des chlorures correspondants. Il n'est pas question ici d'association de charges minérales, mais plutôt de former un nouveau type de charge minérale utilisable comme agent de matité.

[0016] Le brevet DD 273 843 divulgue quant à lui un procédé de matification de fibres polymères polyamide ou polyester dans lequel une partie du dioxyde de titane est remplacé par du sulfate de baryum, pour des raisons d'ordre purement économique. L'effet matifiant est mesuré à l'aide de l'indice de "blancheur de Taube" et est jugé comparable à celui du dioxyde de titane seul, pour des quantités totales en charges minérales de 1,0% et 1,3% en poids.

[0017] Ainsi, un premier objectif de la présente invention consiste à fournir des charges minérales permettant d'obtenir une matité améliorée de polymères thermoplastiques.

5 [0018] Un autre objectif de la présente invention consiste à fournir des charges minérales permettant d'obtenir une matité améliorée de polymères thermoplastiques, par rapport à la matité obtenue avec une quantité égale de TiO_2 seul.

10 [0019] D'autres objectifs encore apparaîtront dans la description détaillée de l'invention qui suit.

15 [0020] Les inventeurs ont découvert de manière surprenante que les objectifs exposés ci-dessus peuvent être atteints en totalité ou en partie en utilisant, comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques, une association de charges minérales afin d'améliorer le degré de matité desdites compositions polymères.

20 [0021] Plus précisément, l'invention concerne tout d'abord l'utilisation d'une association de charges minérales comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques, pour améliorer la matité desdites compositions, caractérisé en ce que l'association comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc (ZnS), le dioxyde de titane (TiO_2), le sulfate de baryum (BaSO_4), la silice (SiO_2), l'oxyde d'alumine, le kaolin, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et les argiles matifiantes.

25 [0022] Dans la présente description, le terme "matité" doit être compris comme le terme contraire ou s'opposant à "brillance". Par "argiles matifiantes", on entend les argiles connues de l'homme du métier et utilisées comme agent de matité dans les compositions polymères thermoplastiques.

30 [0023] Les inventeurs ont en effet découvert que l'utilisation d'une association d'au moins deux charges minérales parmi celles listées ci-dessus, en tant qu'additif dans une composition polymère thermoplastique, permet d'obtenir une matité comparable voire supérieure à la matité qui aurait été obtenue par addition d'une quantité égale

dans la même composition polymère thermoplastique, d'un seul agent de matité, en particulier de dioxyde de titane seul.

[0024] Les charges minérales utilisées en association comme agent de matité se
5 présentent généralement sous forme de particules de faible taille, de préférence micrométrique, ou inférieure au micromètre. La taille des particules doit en effet rester compatible avec les contraintes de mises en œuvre des compositions polymères thermoplastiques et notamment pour la préparation de fils, fibres, filaments.

[0025] En outre, ces particules peuvent avantageusement être revêtues ou
10 enrobées, par exemple afin de les protéger contre diverses attaques chimiques ou physiques, ou encore afin de les rendre inertes vis-à-vis des divers composants dans lesquels elles sont incorporées. L'agent de revêtement ou d'enrobage sera choisi parmi les agents connus de l'homme du métier, et devra en outre ne pas interférer avec les
15 propriétés intrinsèques de matité des diverses charges minérales utilisées.

[0026] Il peut également être avantageux d'utiliser des charges minérales sous
forme de particules revêtues ou enrobées sur un support qui sera de préférence
minéral, comme par exemple la silice, l'alumine, etc.

20

[0027] Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention concerne
l'utilisation d'une association de charges minérales comme additif dans des
compositions polymères thermoplastiques, pour améliorer la matité desdites
compositions, caractérisé en ce que l'association comprend au moins deux charges
25 minérales choisies parmi le sulfure de zinc (ZnS), le dioxyde de titane (TiO₂), le sulfate de baryum (BaSO₄), et la silice (SiO₂).

[0028] On préfère pour l'utilisation décrite ci-dessous les associations comprenant
deux charges minérales, ou trois charges minérales, voire quatre charges minérales, et
30 en particulier les associations comprenant deux charges minérales (associations binaires) choisies parmi celles comprenant du sulfure de zinc et du dioxyde de titane, du sulfure de zinc et du sulfate de baryum, du sulfure de zinc et de la silice, et celles comprenant du dioxyde de titane et de la silice.

[0029] Les associations tout particulièrement préférées pour l'utilisation selon la présente invention sont celles qui comprennent du sulfure de zinc et du dioxyde de titane, et celles qui comprennent du dioxyde de titane et de la silice.

5 **[0030]** Selon la présente invention, l'association de charges minérales décrite ci-dessus est utilisée comme agent de matité, et à cet égard est mise en œuvre en tant qu'additif dans des compositions polymères, en particulier dans des compositions polymères thermoplastiques, par exemple telles que celles utilisées dans le domaine
10 textile pour l'élaboration de fils, fibres, filaments et articles textiles, mais aussi dans de nombreux autres domaines où l'on recherche la matité de compositions polymères mises en œuvre par laminage, pultrusion, extrusion, extrusion-soufflage, etc.

[0031] L'association de charges minérales utilisée comme agent de matité peut
15 avantageusement être utilisée comme additif par exemple dans des formulations d'ensimage de fils, fibres et filaments, etc.

[0032] Selon un mode de réalisation particulier l'invention, la proportion en poids de l'association de charges minérales par rapport au poids total de la composition polymère est supérieure à 1,5%, de préférence supérieure ou égale à 2%, de
20 préférence encore supérieure ou égale à 2,5% en poids.

[0033] Pour des raisons de propriétés chimiques, physiques et mécaniques, la proportion en poids de charges minérales, utilisées comme agent de matité, par rapport au poids total de la composition polymère est inférieure à 10%, de préférence
25 inférieure à 7%, avantageusement inférieure à 4% en poids.

[0034] Selon la présente invention il est ainsi possible d'utiliser une association de charges minérales comme décrite plus haut, chacune des charges constituant ladite association étant présentes en toutes proportions. À titre d'exemples, et de manière
30 non limitative, les charges minérales des associations binaires seront mises en œuvre dans l'utilisation de l'invention dans des proportions en poids variant de 1:99 à 99:1, de préférence de 20:80 à 80:20, notamment de 40:60 à 60:40, plus spécifiquement dans des proportions en poids de l'ordre de 50:50.

[0035] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, celle-ci concerne l'utilisation d'une association de charges minérales, comme agent de matité de compositions polymères thermoplastiques, caractérisée en ce que l'association comprend du dioxyde de titane et du sulfure de zinc, en toutes proportions.

5

[0036] Il a en outre été découvert de manière surprenante que l'utilisation de l'association de charges minérales tel que défini précédemment engendre, dans les compositions polymères thermoplastiques dans lesquels elle est ajoutée, un degré de matité comparable ou supérieur à celui obtenu en utilisant une seule charge minérale choisie parmi le dioxyde de titane, le sulfure de zinc, le sulfate de baryum ou la silice.

10

[0037] En particulier, il a pu être observé un effet synergique tout à fait intéressant entre le dioxyde de titane et le sulfure de zinc, notamment lorsque ces charges sont utilisées dans un ratio égal ou voisin de 1. Le degré de matité observé avec une quantité de l'association 1:1 de TiO_2/ZnS est supérieur à celui observé avec une quantité égale de TiO_2 seul ou une quantité égale de ZnS seul.

15

[0038] D'autres effets synergiques comparables ont également pu être observés avec d'autres associations de charges minérales, comme par exemple, les associations $\text{ZnS} / \text{BaSO}_4$, $\text{ZnS} / \text{BaSO}_4 / \text{TiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$, et $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$. Certaines de ces compositions polymères thermoplastiques ainsi additivées possèdent un degré de matité qui n'avait encore jamais été observé jusqu'alors avec les techniques divulguées dans l'art antérieur, à taux de charge égal.

20

[0039] Les compositions polymères thermoplastiques pouvant être utilisées dans le cadre de la présente invention comprennent une matrice polymère thermoplastique composée d'un ou plusieurs polymères thermoplastiques. Il doit cependant être compris que toute matrice polymère connue de l'homme du métier peut être mise en oeuvre dans le cadre de la présente invention.

25

[0040] À titre d'exemples de polymères thermoplastiques pouvant convenir comme matrice polymère dans le cadre de la présente invention, on peut citer : les polylactones telles que la poly(pivalolactone), la poly(caprolactone) et les polymères de la même famille ; les polyuréthanes obtenus par réaction entre des diisocyanates

30

comme le 1,5-naphtalène diisocyanate; le p-phénylène diisocyanate, le m-phénylène diisocyanate, le 2,4-toluène diisocyanate, le 4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-biphényl diisocyanate, le 4,4'-diphénylisopropylidène diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphényl diisocyanate, le 3,3'-diméthyl-4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 3,3'-diméthoxy-4,4'-biphényl diisocyanate, le dianisidine diisocyanate, le toluidine diisocyanate, l'hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-diisocyanatodiphénylméthane et composés de la même famille et les diols à longues chaînes linéaires comme le poly(tétraméthylène adipate), le poly(éthylène adipate), le poly(1,4 -butylène adipate), le poly(éthylène succinate), le poly(2,3-butylène succinate), les polyéther diols et composés de la même famille; les polycarbonates comme le poly[méthane-bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl)carbonate], le poly[diphénylméthane-bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane-bis(4-phényl)carbonate] et polymères de la même famille; les polysulfones; les polyéthers; les polycétones; les polyamides comme le poly(acide 4-aminobutyrique), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohexanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthylhexaméthylène téréphthalamide), le poly(métaphénylène isophthalamide), le poly(p-phénylène téréphthalamide), et polymères de la même famille; les polyester comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate), le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphthale), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxybenzoate), le poly(1,4-cyclohexyldiméthylène téréphthale), le poly(1,4-cyclohexyldène diméthylène téréphthale), le polyéthylène téréphthale, le polybutylène téréphthale et les polymères de la même famille; les poly(oxydes d'arylène) comme le poly(oxyde de 2,6-diméthyl-1,4-phénylène), le poly(oxyde de 2,6-diphényl-1,4-phénylène) et les polymères de la même famille; les poly(sulfures d'arylène) comme le poly(sulfure de phénylène) et les polymères de la même famille; les polyétherimides; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme le poly(acétate de vinyle), le poly(alcool vinylique), le poly(chlorure de vinyle), le poly(vinylbutyral), le poly(chlorure de vinylidène); les copolymères éthylène-acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères comme le poly(acrylate d'éthyle), le poly(acrylate de n-butyle), le poly(méthacrylate de méthyle), le poly(méthacrylate d'éthyle), le poly(méthacrylate de n-butyle), le poly(méthacrylate de n-propyle), le poly(acrylamide), le poly(acrylonitrile), le poly(acide acrylique); les copolymères éthylène-acide acrylique, les copolymères éthylène-alcool

5 vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -
styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-
butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille ; les polyoléfines
comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène), le poly(éthylène) chloré
10 basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène), et les
polymères de la même famille ; les ionomères ; les poly(épichlorohydrines) ; les
poly(uréthane)s tels que produits de polymérisation de diols comme la glycérine, le
triméthylol-propane, le 1,2,6-hexanetriol, le sorbitol, le pentaérythritol, les polyéther-
polyols, les polyester-polyols et composés de la même famille avec des
15 polyisocyanates comme le 2,4-tolylène diisocyanate, le 2,6-tolylène diisocyanate, le
4,4'-diphénylméthane diisocyanate, le 1,6-hexaméthylène diisocyanate, le 4,4'-
dicyclohexylméthane diisocyanate et les composés de la même famille ; et les
polysulfones telles que les produits de réaction entre un sel de sodium du 2,2-bis(4-
hydroxyphényl)propane et de la 4,4'-dichlorodiphénylsulfone ; les résines furane
20 comme le poly(furane) ; les plastiques cellulose-ester comme l'acétate de cellulose,
l'acétate-butyrate de cellulose, propionate de cellulose et les polymères de la même
famille ; les silicones comme le poly(diméthylsiloxane), le poly(diméthylsiloxane co-
phénylméthylsiloxane), et les polymères de la même famille ; et les mélanges d'au
moins deux des polymères précédents.

20

[0041] Selon une variante particulière de l'invention, la matrice thermoplastique est
un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoilées ou H, et le cas
échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles
chaînes macromoléculaires étoilées ou H sont par exemple décrits dans les documents
25 FR 2 743 077, FR 2 779 730, US 5 959 069, EP 0 632 703, EP 0 682 057 et EP 0 832 149.

[0042] Selon une autre variante particulière de l'invention, la matrice
thermoplastique de l'invention est un polymère de type arbre statistique, de préférence
un copolyamide présentant une structure arbre statistique. Ces copolyamides de
30 structure arbre statistique ainsi que leur procédé d'obtention sont notamment décrits
dans le document WO 99/03909.

[0043] La matrice thermoplastique telle que définie dans le cadre de la présente
invention peut également être une composition comprenant un polymère

thermoplastique linéaire et un polymère thermoplastique étoile, H et/ou arbre tels que décrits ci-dessus.

- 5 **[0044]** Au sens de la présente invention, les compositions polymères thermoplastiques peuvent également comprendre un copolyamide hyperbranché du type de ceux décrits dans le document WO 00/68298. Bien entendu, les compositions citées dans cette description peuvent également comprendre toute combinaison de polymère thermoplastique étoile, H, arbre, copolyamide hyperbranché décrit ci-dessus.
- 10 **[0045]** Comme autre type de matrice polymère pouvant être mise en oeuvre dans le cadre de l'invention, on peut citer les polymères thermostables : ces polymères sont de préférence infusibles ou présentent un point de ramollissement supérieur à 180°C, de préférence supérieur ou égal à 200°C, voire supérieur.
- 15 **[0046]** Ces polymères thermostables peuvent par exemple être choisis parmi les polyamides aromatiques, les polyamides imide tels que les polytrimellamide-imide, ou les polyimides tels que les polyimides obtenus selon le document EP 0119185, connus dans le commerce sous la marque P84. Les polyamides aromatiques peuvent être tels que décrits dans le brevet EP 0360707. Ils peuvent être obtenus selon le procédé
- 20 décrit dans le brevet EP 0360707.

- [0047]** Parmi les matrices polymères, on préfère tout particulièrement les matrices à base de polyamide et en particulier de polyamides semi-cristallins, tels que le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les
- 25 polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, les polyamides semi-aromatiques obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique tels que le polyamide commercialisé sous le nom commercial AMODEL; les polyesters tels que le PET, le PBT, le PTT; les polyoléfines tels que le polypropylène, le polyéthylène; les polyamides aromatiques, les polyamide imide ou les polyimides; les latex tels que les latex acryliques et uréthane;
- 30 le PVC, la viscose, la cellulose, l'acétate de cellulose; leurs copolymères et alliages.

[0048] Les compositions polymères thermoplastiques peuvent en outre contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, ainsi que d'autres agents de matité,

comme par exemple tels que ceux définis dans la présente invention, ainsi que d'autres agents connus de l'homme du métier.

[0049] Un autre objet de la présente invention concerne le procédé de préparation des compositions polymères thermoplastiques comprenant une association de charges minérales telles que définie précédemment comme agent de matité. Les diverses charges peuvent être ajoutées dans la composition polymère selon tous moyens connus de l'homme du métier. Parmi ceux-ci, on préfère cependant l'addition des charges par alimentation dans la veine fondue de la matrice ou de la composition polymère, ou bien encore au moyen d'un mélange maître ("master-batch" en langue anglaise).

[0050] Selon un autre aspect, il peut également être envisagé, voire approprié, de combiner ces deux derniers modes d'alimentation, alimentation en veine fondue et mélange-maître.

[0051] Selon une variante du procédé d'addition des charges minérales selon l'invention, celles-ci peuvent être ajoutées de manière séparée, selon un ou plusieurs des modes d'alimentation exposés ci-dessus. Ainsi, par exemple, une charge pourra être alimentée en veine fondue, tandis que l'autre sera alimentée par l'intermédiaire d'un mélange-maître.

[0052] Le mélange-maître sera préparé de telle sorte qu'il contienne une quantité de charges minérales de matité comprise entre 10% et 60% en poids, de préférence entre 20% et 50% en poids, avantageusement entre 30% et 40% en poids.

[0053] Les compositions de polymères thermoplastiques comprenant une association de charges minérales à raison de plus de 0,5% en poids, de préférence de plus de 1% en poids, de préférence encore de plus de 1,5% en poids par rapport au poids total de la composition, comme agent de matité et telles que définies précédemment, sont nouvelles et à ce titre forment également un autre objet de la présente invention.

[0054] Sont exclues toutefois de la présente invention les compositions dont la matrice comprend un polyester à laquelle est ajouté une association binaire de charges minérales composé de TiO_2 et de ZnS . De telles compositions sont divulguées dans le brevet US 6 071 612 discuté plus haut dans la présente description.

5

[0055] Parmi les compositions ci-dessus, on préfère celles comprenant les associations spécifiques de charges minérales choisis parmi $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$, et $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, à l'exception des compositions polymères à matrice polyester comprenant une association binaire de dioxyde de titane et de sulfure de zinc.

10

[0056] On préfère encore les compositions polymères thermoplastiques à matrice polyamide comprenant, en tant qu'agent de matité une association de charges minérales choisies parmi $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$, et $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, les associations à base de sulfure de zinc étant tout particulièrement préférées, notamment les associations binaires à base de sulfure de zinc, et notamment l'association $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$.

15

[0057] Il a ainsi été découvert que les compositions polymères thermoplastiques comprenant une association de charges minérales telle que définie précédemment, présentent un degré de matité tout à fait intéressant.

20

[0058] En outre, du fait de l'effet synergique surprenant observé notamment avec des associations de charges minérales choisies parmi le dioxyde de titane, le sulfure de zinc, le sulfate de baryum et la silice, le degré de matité observé est comparable ou supérieur aux degrés de matité observés pour des compositions polymères thermoplastiques similaires comprenant une quantité égale d'agent de matité, cet agent de matité ne comprenant qu'une seule des charges minérales listées ci-dessus.

25

[0059] La présente invention concerne également les articles et notamment les fils, fibres et filaments obtenus à partir des compositions décrites ci-dessus, dans lesquelles l'association des charges minérales selon l'invention a été utilisée. En effet, ces compositions peuvent être mises en forme d'articles moulés, par exemple par

30

injection ou par extrusion. Elles peuvent également être mises en forme de fils, fibres et filaments par filage.

[0060] Dans le cas des fils, fibres et filaments, ceux-ci peuvent être obtenus par exemple par filage en fondu, ou par filage par voie humide, des compositions additivées par l'association de charges selon l'invention. Les compositions sont alors de préférence préparées par introduction des charges minérales dans le polymère fondu dans un dispositif de mélange, par exemple en amont d'un dispositif de filage. Elles peuvent également être réalisées par introduction des charges minérales dans une solution de polymère, par exemple en amont d'un dispositif de filage par voie humide.

[0061] Par filage des compositions de l'invention, on peut obtenir par exemple des fils multifilamentaires continus, des fibres courtes ou longues, des monofilaments, des filés de fibres, des nappes, des rubans, des câbles etc. Il peut s'agir également de fils continus gonflants (BCF : "Bulk Continuous Filament"), utilisés notamment pour la fabrication de revêtements textiles, tels que les moquettes et tapis.

[0062] Tous les traitements classiques dans le domaine textile peuvent être appliqués aux fils, fibres et filaments obtenus à partir des compositions polymères thermoplastiques présentées dans le cadre de l'invention, tels que l'étirage, la texturation, la teinture etc. Dans le domaine des fils, fibres, filaments textiles, la faible taille des particules des charges minérales utilisées comme agents de matité -de l'ordre du micromètre, voire inférieure au micromètre, par exemple de l'ordre de 0,3 µm- est un avantage dans les procédés de filage notamment.

[0063] L'invention concerne également des articles obtenus à partir des fils, fibres, filaments décrits ci-dessus. De tels articles peuvent être obtenus notamment à partir d'un seul type de fils, fibres, filaments ou au contraire à partir d'un mélange de fils, fibres, filaments de types différents.

[0064] L'article comprend au moins en partie des fils, fibres, filaments obtenus à partir des compositions polymères thermoplastiques présentées dans le cadre de l'invention. L'article peut également comprendre d'autres types de fils, fibres ou

filaments -par exemple des fils, fibres, filaments ne contenant pas d'association de charges minérales selon l'invention-. Pour un type donné de fils, fibres ou filaments, des fils, fibres ou filaments de natures différentes peuvent être utilisés dans l'article de l'invention.

5

[0065] Comme articles, on peut citer par exemple des articles tissés, non tissés, tricotés. La présente invention concerne également les articles composites, c'est-à-dire les articles à plusieurs composants. Ces composants peuvent être par exemple des fibres courtes, des supports, des articles, par exemple des articles textiles obtenus à partir de fils, fibres, filaments tels que des articles non tissés etc.

10

[0066] Comme articles textiles composites, on peut citer par exemple les surfaces floquées dont les principaux composants sont généralement des fibres courtes, un adhésif ou une colle, et un support. On peut citer également les surfaces touffetées utilisées notamment dans les moquettes, les revêtements d'ameublement ou muraux etc., dont les principaux composants sont généralement des fils, fibres, filaments ou des articles obtenus à partir de fils, fibres, filaments, un support, et éventuellement un adhésif ou colle.

15

[0067] Dans une surface floquée par exemple, l'agent de matité -i.e. l'association de charges minérales selon la présente invention- est présent dans les fibres de la surface floquée et peut également être présent dans la colle ou adhésif utilisé pour le flocage et/ou dans le support de la surface floquée.

20

[0068] Les compositions, articles, articles textiles, fils, fibres et filaments, éventuellement composites, peuvent être mis en œuvre dans la fabrication de tout produit pour lequel on recherche une grande matité, en particulier une matité supérieure à celle observée jusqu'à présent par utilisation de dioxyde de titane, voire une matité encore plus importante non divulguée à la date de la présente invention.

25

30

[0069] Les compositions polymères thermoplastiques selon la présente invention trouvent une utilisation tout particulièrement intéressante dans la préparation de surfaces floquées possédant une très grande matité.

[0070] Outre la grande matité observée, l'utilisation d'associations de charges minérales selon l'invention présente de nombreux autres avantages, et notamment des avantages économiques qui peuvent être non négligeables, en particulier lorsque du dioxyde titane utilisé d'ordinaire comme agent de matité peut être remplacé en totalité ou en partie par une ou plusieurs autres charges minérales moins onéreuses.

[0071] L'homme du métier dispose ainsi, grâce la présente invention, de moyens plus économiques permettant d'obtenir une matité de compositions polymère thermoplastiques encore plus importante.

10

[0072] De plus, il est bien connu que le dioxyde de titane utilisé seul dans des compositions polymères thermoplastiques destinées à la réalisation de surfaces floquées entraîne une usure importante des couteaux venant sectionner les fibres.

[0073] Grâce à la présente invention, il est désormais possible, en utilisant une association de charges minérales tel que défini précédemment, de réduire considérablement l'usure des couteaux et ainsi la fréquence de remplacement desdits couteaux, et ce, tout en obtenant une matité au moins égale voire supérieure à celle obtenue par incorporation dans la composition polymère thermoplastique d'une quantité égale d'une seule charge minérale matifiante.

20

[0074] D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la vue des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

25 **EXEMPLES**

Préparation des échantillons de fils de polyamide 6.6 additionné d'associations de charges minérales.

a) Préparation des échantillons

On prépare des séries d'échantillons à base de polyamide contenant des associations ZnS / TiO₂ d'une part et SiO₂ / TiO₂ d'autre part.

30

Le polyamide 66 (PA66) mis en œuvre est un Polyamide 66 ne comprenant pas de dioxyde de titane, de viscosité relative (mesurée à une concentration de 10 g/L dans de l'acide sulfurique à 96%) de 2,6.

Le ZnS utilisé (commercialisé par Sachtleben) a une granulométrie centrée autour de 0,35 μm .

Le TiO_2 utilisé est commercialisé sous le nom de 1074[®] par la société Kronos.

La silice (SiO_2) utilisée est commercialisée sous le nom de Aerosil R812[®] par
5 la société Degusa.

L'incorporation de l'agent de matité (association des charges minérales comme indiqué ci-dessus) dans le PA66 se fait :

- soit par mélange de l'agent de matité sous forme de poudre avec le polymère broyé ;
- 10 - soit par l'intermédiaire d'un mélange maître (MM) à base polyamide comportant 30% en poids d'agent de matité, puis mélange du PA66 avec le mélange maître, le PA66 et le MM étant chacun sous forme de granulés.

Dans chacun des cas, l'association est introduite dans un dispositif d'extrusion qui assure le mélange en phase fondue. Le taux d'incorporation de la totalité des
15 charges minérales est fixé à 1,5%, 2% et 3% dans le cas de l'association SiO_2 / TiO_2 et à 2%, 2,5% et 3% dans le cas de l'association ZnS / TiO_2 .

b) Préparation pour filage

Le mélange fondu est ensuite filé avec une température en tête de filière de
20 285°C environ, refroidi à l'air (20°C, humidité relative 65%), appelé avec une vitesse de bobinage de 800 m/min de manière à obtenir un fil continu multifilamentaire. Ce fil continu multifilamentaire est étiré pour obtenir un allongement à la rupture de l'ordre de 80%. Le multifilament ou fil ainsi obtenu est constitué de 20 brins et le diamètre du brin est d'environ 20 μm .

25 La filière utilisée est une filière à 20 trous, de section ronde.

Le titre au brin sur produit fini est de 2,3 dtex.

Description du test d'évaluation visuelle de la matité des surfaces floquées.

a) Préparation d'une surface floquée

30 On prépare des surfaces floquées à l'aide de chacun des échantillons obtenus précédemment (3 avec ZnS / TiO_2 et 3 avec SiO_2 / TiO_2).

Les fils continus sont coupés sous forme de fibres de 1 mm de longueur. Les fibres sont soumises à un traitement d'activation à base de tannin / sulfate d'aluminium.

Les fibres sont ensuite floquées sur un tissu noir polyester/coton (substrat format A4) enduit de l'adhésif Tubvinyl 235SL® + 4% en poids Tubassist Fix 102W® (commercialisés par la société CHT) sur une épaisseur de 15/100^{ème} mm.

La surface floquée ainsi obtenue est ensuite teinte en plein bain avec 3% en poids par rapport au poids des fibres de Noir Irgalan® RBLN (commercialisé par la société CIBA).

b) Évaluation de la matité

La matité est évaluée visuellement par un panel d'un groupe déterminé de 7 personnes au minimum (contrôleurs).

Chaque test est effectué par évaluation comparative des surfaces floquées (3 au maximum), posées sur un rouleau de tissu noir, en extérieur et par temps ensoleillé.

Les surfaces présentées devant les contrôleurs sont dénuées de toute marque distinctive susceptible d'influencer l'évaluation.

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau (I) suivant :

-- Tableau (I) --

Évaluation de la matité

Tableau (Ia) : Association TiO_2/SiO_2

		Charges totales (%)		
		1,5	2	3
TiO_2/SiO_2	0:100	0	0	1
	50:50	1	1	3
	100:0	1	1	3

Tableau (Ib) : Association ZnS/TiO_2

		Charges totales (%)		
		2	2,5	3
ZnS/TiO_2	0:100	1	2	3
	25:75	2	4	5
	50:50	2	4	5
	75:25	2	4	5

		Charges totales (%)		
		2	2,5	3
	100:0	①	③	④

La matité est évaluée sur une échelle de ① à ⑤, indiquant un degré de matité allant de faible à très élevé, respectivement.

5 La lecture de ces résultats indique qu'à faible taux de charges totales (1,5%), l'association silice/dioxyde de titane produit déjà une matité comparable à celle obtenue avec le dioxyde de titane seul.

Cet effet est confirmé lorsque le taux de charges totale augmente.

En outre on peut également observer une synergie entre les deux charges minérales
 10 dioxyde de titane et sulfure de zinc, par exemple, puisque dès 2% de charges totales, la matité obtenue avec cette association est supérieure dans tous les cas à la matité obtenue – à quantité égale de charges – avec le sulfure de zinc seul, mais aussi avec le dioxyde de titane seul.

La présente invention montre ainsi clairement qu'il est possible d'obtenir, grâce à des
 15 associations d'agents de matité, des degrés de matités encore jamais atteints avec une quantité égale d'un seul agent de matité.

REVENDICATIONS

- 5 1. Utilisation d'une association de charges minérales comme additif dans des compositions polymères thermoplastiques afin d'en améliorer le degré de matité, caractérisée en ce que l'association comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, la silice, l'oxyde d'alumine, le kaolin, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et les argiles matifiantes.
- 10
2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'association comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc, le dioxyde de titane, le sulfate de baryum, et la silice.
- 15
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'association comprend deux charges minérales.
4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'association de charges minérales est choisie parmi les associations comprenant du sulfure de zinc et du dioxyde de titane, du sulfure de zinc et du sulfate de baryum, du sulfure de zinc et de la silice, et ceux comprenant du dioxyde de titane et de la silice.
- 20
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle l'association de charges minérales comprend du dioxyde de titane et du sulfure de zinc.
- 25
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la proportion en poids de l'association de charges minérales par rapport au poids total de la composition polymère est supérieure à 1,5%, de préférence supérieure ou égale à 2%, de préférence encore supérieure ou égale à 2,5% en poids.
- 30

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la proportion en poids de l'association de charges minérales par rapport au poids total de la composition polymère est inférieure à 10%, de préférence inférieure à 7%, avantageusement inférieure à 4% en poids.

5

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes dans laquelle les charges minérales sont présentes dans des associations binaires dans des proportions en poids variant de 1:99 à 99:1, de préférence de 20:80 à 80:20, notamment de 40:60 à 60:40, plus spécifiquement dans des proportions en poids de l'ordre de 50:50.

10

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère thermoplastique composant la matrice thermoplastique de la composition polymère est choisi parmi les polylactones, les polyuréthanes, les polycarbonates, les polysulfones, les polyéthers, les polycétones, les polyamides, les polyesterers, les poly(oxydes d'arylène), les poly(sulfures d'arylène), les polyétherimides, les polymères vinyliques et leurs copolymères, les copolymères éthylène-acétate de vinyle, les polymères et copolymères acryliques, les polyacrylates et leurs copolymères, les polyoléfines, les ionomères, les poly(épichlorohydrines), poly(uréthane)s, les polysulfones, les résines furane, les plastiques cellulose-ester, les silicones et les mélanges d'au moins deux des polymères précédents.

15

20

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère thermoplastique composant la matrice thermoplastique de la composition polymère est à base de polyamide.

25

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère thermoplastique composant la matrice thermoplastique de la composition polymère est un polyamide choisi parmi le polyamide 6, le polyamide 6.6, le polyamide 11, le polyamide 12, le polyamide 4, les polyamides 4-6, 6-10, 6-12, 6-36, 12-12, et les polyamides semi-aromatiques obtenus à partir d'acide téréphtalique et/ou isophtalique.

30

12. Composition polymère thermoplastique comprenant plus de 0,5% en poids, de préférence de plus de 1% en poids, de préférence encore de plus de 1,5% en poids d'une association de charge minérales, caractérisée en ce que l'association comprend au moins deux charges minérales choisies parmi le sulfure de zinc, le dioxyde de titane, la silice, l'oxyde d'alumine, le kaolin, le carbonate de calcium, le sulfate de calcium et les argiles matifiantes, à l'exception des compositions polymères à matrice polyester comprenant une association binaire de dioxyde de titane et de sulfure de zinc.
13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'elle comprend une association de charges minérales choisi parmi $\text{ZnS} / \text{TiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2$, $\text{ZnS} / \text{SiO}_2 / \text{TiO}_2$, et $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$, à l'exception des compositions polymères à matrice polyester comprenant une association binaire de dioxyde de titane et de sulfure de zinc.
14. Article obtenu à partir d'une ou plusieurs compositions selon la revendication 12 ou la revendication 13.
15. Article selon la revendication 14 sous forme de fibres fils, fibres ou filaments.
16. Surface floquée de grande matité comprenant un ou plusieurs articles tels que définis dans l'une quelconque des revendications 14 ou 15.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC/FR2004/001680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K3/00 B05D1/14 C08L77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K B05D C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DD 273 843 A (GUBEN CHEMIEFASERWERK) 29 November 1989 (1989-11-29) page 1, paragraph 1 page 2, line 15	1-3, 7-10, 12
A	page 1, paragraph 3	6, 11, 13-16
X	US 2003/035944 A1 (BLACKWELL CHRISTOPHER J) 20 February 2003 (2003-02-20) page 6; example 1	12
X	WO 02/02696 A (BIANCHI JEAN PIERRE ; RHODIA PERFORMANCE FIBRES (FR); BORDES BERTRA) 10 January 2002 (2002-01-10) page 4, line 27 page 4, lines 35-37 page 5, lines 1, 2 page 6, line 3	1-7, 9-16
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 December 2004

Date of mailing of the international search report

09/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Marquis, D

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/001680

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 03/091323 A (IMERYS MINERALS LTD ;ANSARI DEEBA (GB); GOODMAN HOWARD (GB); AGRA-) 6 November 2003 (2003-11-06) page 18; examples 1,2; table 1 page 18, paragraph 2 page 13, lines 10-19	1,3,6-9, 12,14,16
A	US 6 071 612 A (FULCOMER KATHERINE KEEVER ET AL) 6 June 2000 (2000-06-06) the whole document	1-16
X	DATABASE CHEMABS 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 12 May 1984 (1984-05-12), INOUE ET AL: "Silica Titanium complex white pigments" XP002266779 Database accession no. 84:61356 abstract	1-4,6, 8-12,14
X	& JP 50 123097 A (MITSUBISHI) 27 September 1975 (1975-09-27) examples 1-6; table 1 paragraph '0009!	1-4,6, 8-12,14

formation on patent family members

PC17FR2004/001680

15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/001680

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08K3/00 B05D1/14 C08L77/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08K B05D C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DD 273 843 A (GUBEN CHEMIEFASERWERK) 29 novembre 1989 (1989-11-29) page 1, alinéa 1 page 2, ligne 15	1-3, 7-10, 12
A	page 1, alinéa 3	6, 11, 13-16
X	US 2003/035944 A1 (BLACKWELL CHRISTOPHER J) 20 février 2003 (2003-02-20) page 6; exemple 1	12
X	WO 02/02696 A (BIANCHI JEAN PIERRE ; RHODIA PERFORMANCE FIBRES (FR); BORDES BERTRA) 10 janvier 2002 (2002-01-10) page 4, ligne 27 page 4, ligne 35-37 page 5, ligne 1,2 page 6, ligne 3	1-7, 9-16
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

E document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

L document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

O document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

P document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 décembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/12/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Marquis, D

Demande Internationale No

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (Janvier 2004)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

nombres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/001680

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DD 273843	A	29-11-1989	DD 273843 A1	29-11-1989
US 2003035944	A1	20-02-2003	CA 2449938 A1	06-02-2003
			EP 1412422 A1	28-04-2004
			WO 03010228 A1	06-02-2003
WO 0202696	A	10-01-2002	FR 2810988 A1	04-01-2002
			AU 7261401 A	14-01-2002
			CN 1439039 T	27-08-2003
			EP 1299477 A1	09-04-2003
			WO 0202696 A1	10-01-2002
			JP 2004502819 T	29-01-2004
			US 2004087734 A1	06-05-2004
WO 03091323	A	06-11-2003	WO 03091323 A1	06-11-2003
US 6071612	A	06-06-2000	DE 10051578 A1	26-04-2001
JP 50123097	A	27-09-1975	AUCUN	